

PRODUCTION OF BROMINATED PHTHALIC ACID ALLYL ESTER COMPOUND

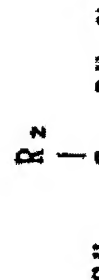
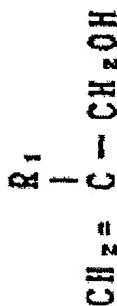
Patent number: JP61227550
Publication date: 1986-10-09
Inventor: UCHIDA KINGO; others: 02
Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
 - international: C07C69/83; C07C67/10
 - european:
Application number: JP19860014227 19860124
Priority number(s):

View patent family

Abstract of JP61227550

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a raw material of optical plastics, by reacting a specific compound with an allyl alcohol in the absence of catalyst and reacting with an alkali metal hydroxide.

CONSTITUTION: 3,4,5,6-Tetrabromophthalic anhydride is made to react with excess allyl alcohol of formula I (R1 is H, Cl or methyl) in the absence of catalyst to obtain an allyl half-ester, which is converted to an alkali metal salt of the half-ester with an alkali metal hydroxide. The half-ester alkali metal salt is made to react with the 2-substituted allyl halide of formula II (R2 is Cl or methyl; X is Cl, Br or I) in a polar aprotic solvent in the absence of catalyst to obtain the objective brominated phthalic acid allyl ester. The product can be polymerized easily with a radical polymerization initiator to give a polymer having high transparency and refractive index and formable by machining.



⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月9日

C 07 C 69/83
67/10

7055-4H

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 臭素化フタル酸アシル系エステルの製造方法

⑮ 特 願 昭61-14227

⑯ 出 願 昭58(1983)12月26日

⑰ 特 願 昭58-247120の分割

⑱ 発 明 者 内 田 欣 吾 池田市神田4-12-16

⑲ 発 明 者 永 田 章 大阪府豊能郡豊能町東ときわ台4-6-13

⑳ 発 明 者 伊 与 田 惇 池田市緑丘1-7-10

㉑ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉒ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

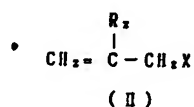
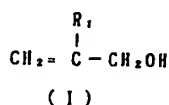
明 細 書

1. 発明の名称

臭素化フタル酸アシル系エステルの製造
方法

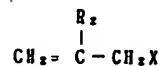
2. 特許請求の範囲

(I) 3,4,5,6-テトラブロモフタル酸無水物を下記式(I)に示すアシル系アルコールの過剰量と無触媒下に反応させて前記3,4,5,6-テトラブロモフタル酸のアシル系ハーフエステルを製造し、次いで該ハーフエステルにアルカリ金属水酸化物を作用させて該ハーフエステルのアルカリ金属塩を製造し、得られた該ハーフエステルのアルカリ金属塩を下記式(II)に示す2-置換アシルハロゲン化物と極性非プロトン溶媒中で無触媒下に反応させることを特徴とする臭素化フタル酸アシル系エステルの製造方法。



ただし、式(I)および(II)において、R₁は水素原子、塩素原子またはメチル基であり、R₂は塩素原子またはメチル基であり、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

(2) 3,4,5,6-テトラブロモフタル酸のジアリル金属塩に、少なくとも2倍モルの下記式に示す2-置換アシルハロゲン化物を極性非プロトン溶媒中で反応させることを特徴とする臭素化フタル酸アシル系エステルの製造方法。



ただし式中、R₂は塩素原子またはメチル基であり、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は光学用プラスチック原料として有用な臭素化フタル酸アシル系エステルの製造方法に関する。

(従来技術)

従来、ジアリルフタレート系樹脂は、耐熱性、寸法安定性に優れた樹脂として知られている。

一方、光学用材料としては、ポリメタクリル酸メチルや、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)などが提案されているが、ポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートは、いずれも線状高分子で熱可塑性であるため、切削、みがき、加工等が困難であった。

また、CR-39は無機ガラスに比較すると屈折率が低く、レンズとして用いると、中心厚、コバ厚が大きくなる欠点があった。

そこで本発明は、耐熱性、寸法安定性に加えて優れた光学特性を有する新規なプラスチックレンズ材料を開発すべく、その過程においてなされたものであり、光学用プラスチック原料としての臭素化フタル酸アリル系エステルの有用な製造方法を見出し、本発明を完成した。

臭素化フタル酸エステルは従来難燃剤として

検討されており、光学用プラスチックとしての用途は知られていなかった。

臭素化フタル酸アリルエステルの製造法としてJ.H.Finleyらの特開昭58-69837号がある。これによればテトラブロモフタル酸無水物とアリルアルコールを塩基生成させるに十分な塩基及び触媒量あるいは1~10mol %の第3アミンの存在下反応させてテトラブロモフタル酸のモノエステル塩を得た後、これとハロゲン化物をオートクレーブ中で触媒量の第4級アンモニウムハロゲン化物の存在下100~110℃に加熱し、目的物である臭素化フタル酸アリルエステルを得る方法が提案されている。

しかしながらこの方法では精製が困難であり、触媒として用いたアンモニウム塩が製品中に残留し易く、反応温度が高いために分解物を伴う恐れがある、などの欠点があり、重合させた時着色し易く光学材料用途には不適切であった。

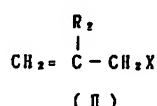
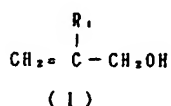
(発明の目的)

本発明は、光学用プラスチック原料として有

用な臭素化フタル酸アリル系エステルの製造方法を提供することを目的とするものである。

(発明の構成)

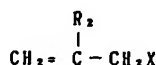
上記目的を達成する本第1の発明は、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸無水物を下記式(I)に示すアリル系アルコールの過剰量と無触媒下に反応させて前記3,4,5,6-テトラブロモフタル酸のアリル系ハーフエステルを製造し、次いで該ハーフエステルにアルカリ金属水酸化物を作用させて該ハーフエステルのアルカリ金属塩を製造し、得られた該ハーフエステルのアルカリ金属塩を下記式(II)に示す2-置換アリルハロゲン化物と極性非プロトン溶媒中で反応させることを特徴とするものである。



ただし、式(I)および(II)において、R₁は水素原子、塩素原子またはメチル基であり、

R₂は塩素原子またはメチル基であり、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

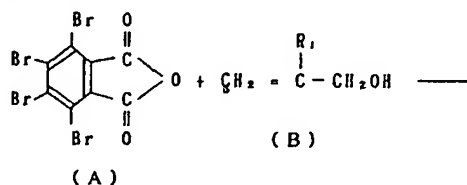
また本第2の本発明は、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸のジアルカリ金属塩に、少なくとも2倍モルの下記式に示す2-置換アリルハロゲン化物を極性非プロトン溶媒中で反応させることを特徴とするものである。

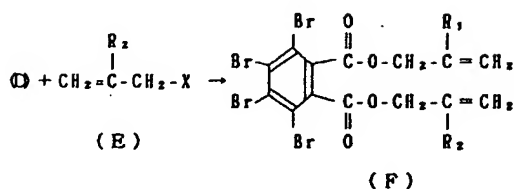
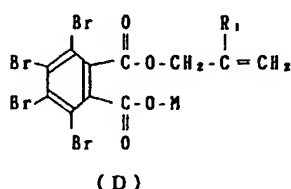
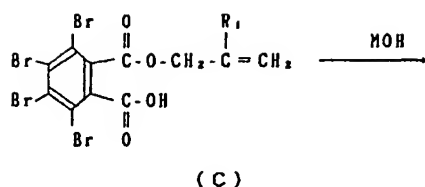


ただし式中、R₂は塩素原子またはメチル基であり、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

本第1の発明は、下記反応式Iで表わされる。

反応式 I





この製造方法 I は、置換基 R_1 , R_2 が同一の場合にも異なる場合にも適用できる。

すなわち、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸

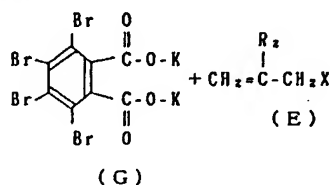
2- R_2 置換アリルハロゲン化物 (E) において、 R_2 は塩素原子またはメチル基であり、 X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

一般にこれらハロゲン原子の活性は $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ であるので、もしもアリルハロゲン化物 (E) において R_2 がハロゲン原子の場合には、 X は R_2 と同等もしくはより活性のハロゲン原子である必要がある。

また、極性非プロトン溶媒としてはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリアミドなどが用いられる。

次に本第2の発明は、下記反応式 II で示される。

反応式 II



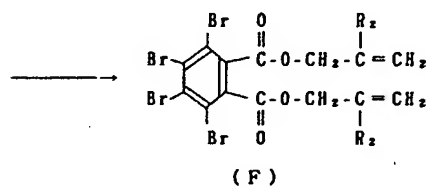
無水物 (A) を過剰量のアリル系アルコール (B) と無触媒下に反応させて、フタル酸無水物 (A) をエステル化すると、テトラブロモフタル酸ハーフエステル (C) が得られる。ただし、アリル系アルコール (B) において、 R_1 は水素原子、塩素原子またはメチル基である。

ハーフエステル (C) がジエステルとなる反応速度はおそいので、ハーフエステル (C) を高収率で得ることができる。

次に、ハーフエステル (C) にアリカリ金属水酸化物 MOH を作用させて、ハーフエステル (C) を中和し、アルカリ金属塩 (D) に変換する。

なお、 MOH および (D) において、 M は Li , Na , K であり、好ましくは K である。

得られたアルカリ金属塩 (D) を 2- R_2 置換アリルハロゲン化物 (E) と極性非プロトン溶媒中で無触媒下に反応させると、目的とする臭素化フタル酸アリル系エステル (F) が得られる。



この製造方法はアリル基の置換基が同一の場合に適用され、テトラブロモフタル酸ジカリウム塩 (G) に少なくとも2倍モルの 2- R_2 置換アリルハロゲン化物 (E) を極性非プロトン溶媒中で作用させることにより、目的とする臭素化フタル酸アリル系エステル (F) が得られる。

なお、フタル酸ジカリウム塩 (G) の代わりに、リチウム塩またはナトリウム塩を用いることもできるが、好ましくはジカリウム塩である。

かかる本発明によって得られた臭素化フタル酸アリル系エステルは、たとえば過酸化ベンゾイルなどのラジカル重合開始剤により容易に単独重合または共重合させることができ、得られた重合体は優れた透明性と高い屈折率を有し、

しかも三次元架橋体であるので、切削、研磨などの機械加工が可能であり、光学用プラスチックとして好適である。

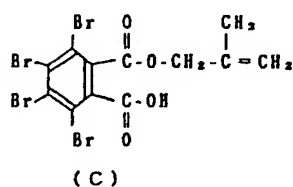
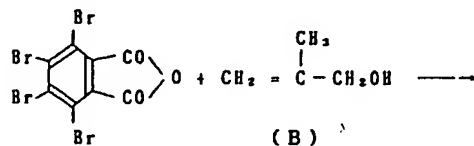
以下、本発明を実施例にもとづき詳述する。

(実施例)

実施例 1

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸ビス(2-メチル-2-プロペニル)の製造。

下記反応式に示すように、製造方法 I に従って製造した。



で洗浄した後に乾燥して 3,4,5,6-テトラブロモフタル酸カリウム、2-メチル-2-プロペニル (D) 17.9 g (収率 74%) を得た。

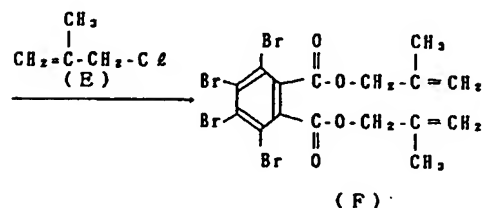
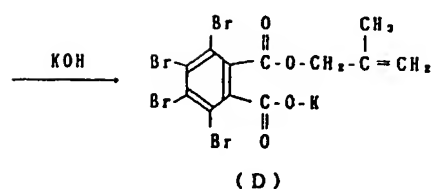
このものは、250℃以上の融点を有し、1 R で 1720 cm^{-1} (エステル型カルボニル)、1600 cm^{-1} (塩型カルボニル) の特性吸収を示した。

この化合物 (D) 17.9 g と、塩化メタリル (E) 3.4 g をジメチルスルホキシド 200 ml 中、60℃で 2 時間攪拌すると、化合物 (D) は溶解して淡黄色透明液を得た。

この透明液に 1 l の 1 N 塩酸水溶液を加え、次いで 350 ml のエーテルで 2 回抽出した。エーテル抽出液を合併し、水洗後に硫酸マグネシウムで乾燥し、次いでエーテルを留去した。

残査をヘキサンから再結晶して、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸ビス(2-メチル-2-プロペニル) (F) 11.2 g、収率 61% を得た。

この化合物 (F) は無色針状結晶で、mp 86~87℃であった。赤外特性吸収値は、1729 cm^{-1} と 1740 cm^{-1} にエステルカルボニル基の吸収があり、



すなわち、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸無水物 (A) 20.0 g (43.1 ミリモル) をメタリルアルコール (B) 90 ml 中に加え、かきまぜながら 80℃に加熱し、反応させると徐々に溶解した。完全溶解後、更に 2 時間、80℃に保ち、続いて KOH 3.0 g (45.9 ミリモル) を加えて中和し、冷却した。

析出した白色結晶を濾別し、少量のエタノー

920, 929, 938, 1652 cm^{-1} にオレフィンの吸収が認められた。

実施例 2

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸ビス(2-クロル-2-プロペニル)の製造。

製造方法 II に従って、上記化合物を製造した。

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸ジカリウム (G) 20.0 g (35.8 ミリモル)、2,3-ジクロルプロペン (E) (E において、R₂ = X = Cl) 10.0 g (90.1 ミリモル) を 200 ml のジメチルスルホキシド中、60℃で 1 昼夜攪拌して反応させ、均一な溶液を得た。

この溶液を 1 N 塩酸水溶液 1 l で希釈した後、数回エーテルで抽出し、合併したエーテル溶液を水洗、乾燥した後にエーテルを留去した。

残査をヘキサンから再結晶したところ、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸ビス(2-クロル-2-プロペニル) (F) の 13.6 g (収率 60%) を得た。

このものは、無色針状結晶で mp 109~110℃

であった。特性赤外線吸収値は 1743 cm^{-1} (C=O)、 $909, 946, 966, 1638\text{ cm}^{-1}$ (以上C=C)であった。

実施例3

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, 2-メチル-2-プロベニルの製造方法。

製造方法1に従って上記化合物を製造した。

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸無水物 (A) 30.0 g (64.7 ミリモル) をアリルアルコール (B) 130 cc に加え、かきまぜながら 80°C に加熱し反応させると徐々に溶解した。完全溶解後、更に2時間、 80°C に保ち、 KOH 4.5 g (68.8 ミリモル) を加え中和し冷却した。実施例1と同様に後処理して、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, カリウム (D) 33.4 g (収率92%) を得た。

このものは 250°C 以上の融点を有し、IRで 1720 cm^{-1} (エステル型カルボニル)、 1600 cm^{-1} (塩型カルボニル) の特性吸収を示した。

この化合物 (D) 22.2 g と臭化メタリル (E) 6.4 g を DMSO 200 ml 中に加え、12時間反応

させ淡黄色透明液を得た。実施例1と同様に後処理して、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, 2-メチル-2-プロベニル 13.0 g 、収率57%を得た。

この化合物 (F) は無色針状結晶で mp $82\sim 83^\circ\text{C}$ であった。赤外特性吸収は $1726, 1740\text{ cm}^{-1}$ にエステルカルボニル基の吸収があり、 $910, 921, 928, 945, 1648, 1655\text{ cm}^{-1}$ にオレフィンの吸収が認められた。

実施例4

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, 2-クロロ-2-プロベニルの製造方法。

実施例3で合成した3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, カリウム (D) 22.2 g と2,3-ジクロロプロペン 5.6 g を DMSO 200 ml に加え、 60°C で21.5時間反応させ淡黄色透明液を得た。実施例1と同様に後処理して、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸アリル, 2-クロロ-2-プロベニル 17.6 g 、収率75%を得た。

この化合物 (F) は無色針状結晶で mp $94.5\sim$

96°C であった。赤外特性吸収は $1725, 1743\text{ cm}^{-1}$ にエステルカルボニル基の吸収があり、 $913, 947, 964, 1638\text{ cm}^{-1}$ にオレフィンの吸収が認められた。

実施例5

3,4,5,6-テトラブロモフタル酸, 2-クロロ-2-プロベニル, 2-メチル-2-プロベニルの製造方法。

実施例1で合成した3,4,5,6-テトラブロモフタル酸カリウム, 2-メチル-2-プロベニル (D) 36.3 g と2,3-ジクロロプロペン 9.0 g を DMSO 350 ml 中に加え、 60°C で14.5時間加熱し淡黄色透明液を得た。実施例1と同様に後処理して、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸, 2-クロロ-2-プロベニル, 2-メチル-2-プロベニル 21.5 g 、収率56%を得た。

この化合物 (F) は無色針状結晶で mp $102\sim 103^\circ\text{C}$ であった。赤外特性吸収は $1725, 1743\text{ cm}^{-1}$ にエステルカルボニル基の吸収があり、 $910, 930, 950, 966, 1638, 1653\text{ cm}^{-1}$ にオレフィンの吸収

が認められた。

特許出願人 工業技術院長 等々力 達
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長
連 水 諒 三